

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-003526

(43)Date of publication of application : 09.01.1996

(51)Int.Cl. C09J123/08
C09J153/00

(21)Application number : 06-163275 (71)Applicant : DU PONT MITSUI POLYCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 22.06.1994 (72)Inventor : HAMAZAKI HIROHIDE
FUKADA TORU
FUJIWARA AKIRA

(54) HOT-MELT COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a hot-melt composition exhibiting excellent adhesion to a hardly adhesive substrate such as polyvinyl chloride, polypropylene or polyester and having excellent high-temperature adhesion.

CONSTITUTION: This hot-melt composition is composed of (1) 10-90wt.% of an ethylene-vinyl acetate copolymer having a [VA] of 5-50, an [MFR] of 0.1-200 and an [mp] satisfying the formula $[mp] > 110 - 5 \log[MFR] - 1.4 \cdot [VA]$ wherein [VA] is vinyl acetate content (wt.%), [MFR] is melt flow rate (g/10min) under 325g load at 125°C and [mp] is the temperature (°C) exhibiting maximum heat- absorption peak by differential scanning calorimeter(DSC), (2) 3-83wt.% of a styrene-based block polymer and (3) 7-87wt.% of a tackifier resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.05.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 30.03.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]	3773214
[Date of registration]	24.02.2006
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	2004-008723
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	28.04.2004
[Date of extinction of right]	

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-3526

(43) 公開日 平成8年(1996)1月9日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	片内整理番号	P I	技術表示箇所
C 0 9 J 123/08	L D J			
153/00	J D J			

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平6-163275	(71) 出願人	000174862 三井・デュポンポリケミカル株式会社 東京都千代田区豊洲3丁目2番5号
(22) 出願日	平成6年(1994)6月22日	(72) 発明者	濱崎 博英 千葉県市原市中312-48
		(72) 発明者	森田 徹 千葉県市原市有秋台西2-5
		(72) 発明者	藤原 晃 千葉県市原市有秋台東1-1
		(74) 代理人	弁理士 山口 和

(54) 【発明の名称】 ホットメルト組成物

(57) 【要約】

【目的】 ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリエステル等、接着の困難な基材に対して優れた接着性を示し、かつ耐熱接着性に優れたホットメルト組成物の提供。

【構成】 (1) [VA]が5～50、[MFR]が0.1～200であり、かつ[mp]が式

$$[mp] > 110 - 5 \log [MFR] - 1.4 [VA]$$

を満足するエチレン・酢酸ビニル共重合体10～90重量%と

(2) スチレン系ブロックポリマー 3～83重量%と

(3) 粘着付与樹脂 7～87重量%と

からなるホットメルト組成物。

但し、[VA]：酢酸ビニル含有量(重量%)

[MFR]：125℃、325g荷重におけるメルトフローレート(q/10分)

[mp]：示差走査熱量計(DSC)に基づく最大吸熱ピークを示す温度(℃)

(2)

特開平8-3526

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) エチレン・酢酸ビニル共重合体の125℃、325g荷重におけるメルトフローレート(g/10分)を[MFR]、酢酸ビニル含有量(重量%)を[VA]、示差走査熱計(DSC)に基づく最大吸熱ピークを示す温度(℃)を[m_p]で表示するときに、[VA]が5～50、[MFR]が0.1～200であり、かつ[m_p]が式

$$[m_p] > 110 - 5 \log [MFR] - 1.4 [VA]$$

を満足するエチレン・酢酸ビニル共重合体10～90重量%と

(2) スチレン系ブロックポリマー 3～83重量%と

(3) 粘着付与樹脂 7～87重量%と

からなるホットメルト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐熱接着性及び基材接着性が改良されたホットメルト組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ホットメルト接着剤は、無溶剤で、瞬間接着、高速接着が可能であるという工程上、経済上の利点を有しているため、包装、製本、木工等の分野を主体として大量に使用されている。また、近年は自動車、建材等の産業分野へも一部浸透してきている。中でも、エチレン・酢酸ビニル共重合体(EVA)、粘着付与樹脂、及びワックスからなるEVA系のホットメルト接着剤は、接着性・耐寒性・塗工性・相溶性等の性能を生かして包装、製本、台板、木工などの分野で広く使用されている。しかしながら、これらEVA系のホットメルト接着剤は、自動車・建材等の産業分野への展開に当っては一部性能上の課題、具体的には、耐熱接着性不足、或いはポリ塩化ビニル・ポリエステル・金属・ポリプロピレン等に対する基材接着性不足等の課題を有しているのが実情である。

【0003】これらポリ塩化ビニル、ポリエステル、ポリプロピレン等の難接着基材に関しては種々の接着剤が検討されている。しかし例えば、ポリ塩化ビニルに関しては、クロロブレン、NBR、ウレタン、ポリエステルなどをベースとする溶液型接着剤の使用が主流であり、ホットメルト接着剤は、僅かにポリエステル系のものが使用されているにすぎなかった。ところが、ポリエステル系のホットメルト接着剤は低温における柔軟性及び耐加水分解性が満足すべきものではなく、また、溶液型接着剤は、溶剤の回収や排気などの問題があり、作業環境に留意する必要がある上にコスト高となる欠点もあった。

【0004】また、ポリプロピレンへの接着に関して

2

は、エチレン・プロピレン系エラストマー、或いはSIS、SBS等のスチレン系ブロックポリマーなどが利用されているが、接着性・耐寒性・塗工性・相溶性等に関して必ずしもバランス上性能的に充分満足がいくものではない。また、これらの接着剤はポリエステル、ポリ塩化ビニル等の他の基材に対する接着性能が充分でない等の問題がある。また、ポリプロピレンの表面にポリエチレンイミン系、イソシアネート系、ポリブタジエン系等のアンカーコーティング剤を塗布して接着性を向上させる方法も行われているが、溶剤使用などの問題がある。

【0005】ポリエステルの接着に関しては、アクリル、ポリウレタン、イソシアネート等の溶液型接着剤が使用されているが、溶剤使用、接着性、価格等の問題がある。以上の如く、現在ホットメルト接着剤として、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリエステル等の接着が難しい基材同士の接着、及びこれら基材と金属との接着に使用されている接着剤においては、性能上充分満足のいくものはないのが実情である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】そのため、本発明者らは、EVA系ホットメルト接着剤において耐熱接着性が良好でかつポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリエステル等の難接着基材に対して良好な接着性能が発揮されるホットメルト組成物を得るべく鋭意検討を行った。

【0007】その結果、通常のホットメルト接着剤用エチレン・酢酸ビニル共重合体と比較して、VA含有量及びメルトフローレートが同一レベルでかつ高融点である特定のエチレン・酢酸ビニル共重合体と、ブロック共重合体エラストマー及び粘着付与樹脂とを特定の配合組み合わせをすることによりその目的が達成できることを知った。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、(1)エチレン・酢酸ビニル共重合体の125℃、325g荷重におけるメルトフローレート(g/10分)を[MFR]、酢酸ビニル含有量(重量%)を[VA]、示差走査熱計(DSC)に基づく最大吸熱ピークを示す温度(℃)を[m_p]で表示するときに、[VA]が5～50、[MFR]が0.1～200であり、かつ[m_p]が式

$$[m_p] > 110 - 5 \log [MFR] - 1.4 [VA]$$

を満足するエチレン・酢酸ビニル共重合体10～90重量%と(2)スチレン系ブロックポリマー3～83重量%と(3)粘着付与樹脂7～87重量%とからなるホットメルト組成物に関する。

【0009】酢酸ビニル含有量が50重量%以下のエチレン・酢酸ビニル共重合体は、一般には、ラジカル開始剤の存在下、エチレンと酢酸ビニルを高温高圧下にランダム共重合することによって得られる。共重合体の融点は、酢酸ビニル含有量(重合割合)に大きく依存するが、重合条件によっても影響を受ける。例えば、上記高

(3)

特開平8-3526

3

圧共重合は、攪拌機付のオートクレーブ中で、或いは管型反応器中で行われるが、一般には後者で得られる共重合体の方がランダム性が悪く、同一酢酸ビニル含有量の共重合体であってもその融点は、前者で得られるものより若干高い。また、酢酸ビニル含有量によっても影響度は異なるが、メルトフローレートの高い共重合体を製造するときに、重合時に用いる連鎖移動剤の種類によって大きく依存し、また重合温度や重合圧力等によっても若干の影響を受ける。

【0010】本発明におけるエチレン・酢酸ビニル共重合体は、[VA]が5~50、好ましくは14~45、[MFR]が0.1~200、好ましくは0.5~100、[mp]>110-5Log[MFR]-1.4 [VA]、好ましくは[mp]>112-5Log[MFR]-1.4 [VA]を満足するものである。

【0011】ここに[MFR](JIS K-7210)は、125℃、325g荷重で測定した値である。一般にエチレン・酢酸ビニル共重合体のメルトフローレートの測定に利用されている190℃、2160g荷重における条件では、100g/10分を越えるようなものの場合、その測定誤差が大きく、正確な値を知ることが難しくなるので適切な条件とは言えない。上記[MFR]0.1~200の範囲は、190℃、2160g荷重でのメルトフローレート(以下[MFR]₁₉₀という)の10~5.500g/10分に概ね相当し、また[MFR]0.5~100の範囲は[MFR]₁₉₀の35~3.000g/10分程度に該当する。

【0012】本発明に使用するエチレン・酢酸ビニル共重合体は高融点のものであり、その融点は上記式により[VA]及び[MFR]との関係で規定される範囲にあることが特徴的である。すなわち、汎用のエチレン・酢酸ビニル共重合体が通常、酢酸ビニル含有量及びMFR値に対応して有する融点よりも高い融点を示す。このような共重合体を使用することにより、特に耐熱接着性において優れた性能を発揮する。

【0013】このような酢酸ビニル含有量及びMFR値との関係において相対的に高い融点を有するエチレン・酢酸ビニル共重合体は、重合条件を選択することにより製造することができるが、特に連鎖移動剤の選択が有効である。すなわち、エチレン・酢酸ビニル共重合体製造の際に、連鎖移動剤として従来のプロピレン、イソブテンのようなオレフィン類に代えて、メタノール、エタノールのようなアルコール類、或いはアセトアルデヒド、アセトンのようなカルボニル化合物などを使用することによって、生成する共重合体の高融点化を達成することが可能である。

【0014】本発明で用いられるスチレン系ブロックポリマーは、スチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン系モノマーとブタジエン、イソブレン等の共役ジエンとからなるブロックコポリマーあるいはその水素添加物

4

であり、熱可塑性エラストマーの1種である。具体的にはスチレン・ブタジエンブロック共重合体、スチレン・イソブレンブロック共重合体、スチレン・エチレン・ブテンブロック共重合体(スチレン・ブタジエンブロック共重合体水素添加物)、及びスチレン・エチレン・プロピレンブロック共重合体(スチレン・イソブレンブロック共重合体水素添加物)などを挙げることができ、例えばスチレン系モノマーが10~60モル%、共役ジエンが90~40モル%程度のブロックコポリマー又はその水素添加物がその代表的なものである。そのメルトインデックス(ASTM D1238条件G:200℃、5Kg荷重)が1~100g/10分程度のものを使用するのがよい。例えば、クレイトン1101(SBS)、クレイトン1102(SBS)、クレイトン1107(SIS)、クレイトン1111(SIS)、クレイトン4122(SBS)、クレイトンG1651(SEBS)、クレイトンG1652(SEBS)などを使用することができる。これらのスチレン系ブロックポリマーの組成比、分子量、粘度等は幅広く任意に選ぶことができる。

【0015】本発明で用いられる粘着付与樹脂は、ホットメルト接着剤分野で既に知られているものであって、脂肪族系炭化水素樹脂、脂環族系炭化水素樹脂、芳香族系炭化水素樹脂、ポリテルペン系樹脂、ロジン系樹脂、スチレン系樹脂、クマロン・インデン樹脂等が挙げられる。

【0016】前記エチレン・酢酸ビニル共重合体とスチレン系ブロックポリマーと粘着付与樹脂の配合割合は、比較的広い範囲にわたって変えることができるが、各種基材への接着強度、耐熱接着性、相溶性等を総合的に勘案すると、(1)エチレン・酢酸ビニル共重合体10~90重量%、好ましくは20~70重量%、(2)スチレン系ブロックポリマー3~83重量%、好ましくは5~70重量%、(3)粘着付与樹脂7~87重量%、好ましくは15~70重量%である。

【0017】本発明のホットメルト組成物の粘度は、幅広く任意に設定することが可能である。被着基材へ塗工する装置が、従来のホットメルトアブリケーター、ロールコーター等であれば、30万cps(180℃)以下の低粘度に設定し、押出機を用いた塗工装置であれば30万cps以上(180℃)に設定することが望ましい。ホットメルト組成物の粘度の設定は、(1)エチレン・酢酸ビニル共重合体、(2)スチレン系ブロックポリマー、(3)粘着付与樹脂の各々の分子量を変えることによって、また(1)、(2)、(3)の配合比を変えることによって設定される。

【0018】本発明のホットメルト組成物には、また、溶融流動性を改善する目的で、ワックスを配合することができる。このようなワックスとして具体的には、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス等のよ

(4)

特開平8-3526

5

うな石油ワックス、木ロウ、カルナバワックス、ミツロウのような天然ワックス、フィッシャー・トロブシュワックス、結晶性ポリエチレンワックス、結晶性ポリプロピレンワックス、アタクチックポリプロピレン等の合成ワックスが挙げられる。その際のワックスの配合量を過度に高めると接着強度が低下する傾向にあるので、その配合量は、ホットメルト組成物中、40重量%以下、好ましくは25重量%以下とするのがよい。

【0019】本発明のホットメルト組成物には必要に応じ、顔料、染料、酸化防止剤、各種安定剤、可塑剤、オイル、無機充填剤などを配合することができる。

【0020】本発明のホットメルト組成物は、各成分を同時に或いは任意の順序で溶融混合することによって得られる。混合方法は任意であり、押出機、オープンロールミル、パンバリーミキサー、ニーダー、ニーダールーダー、溶融混合槽等を用い、機械的混合条件下に混合する方法、押出機やホットメルトアプリケーションターのような複数の押出手段を用い、押出時に混合する方法などを採用することができる。

【0021】このようにして得られる本発明のホットメルト組成物は、ポリ塩化ビニル、クロロブレンゴムなどのハロゲン化オレフィン重合体、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、金属、木材、紙、布等の各種基材の接着に使用することができる。

【0022】接着に際しては、従来用いられているホットメルト接着剤用の設備が使用できる。例えば、ノズル型のホットメルトアプリケーションター、スプレー型のホットメルトアプリケーションター、フラットノズル型のホットメルトアプリケーションター、ロール型コーター、押出型コーター等種々の塗工設備が用いられる。

【0023】

【発明の効果】本発明のホットメルト組成物は、酢酸ビニル含有量及びMFR値との関係において相対的に高い融点を有するエチレン・酢酸ビニル共重合体とスチレン系ブロックポリマーを配合したことにより、従来のホットメルト接着剤では接着するのが容易でないポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリエステルをはじめとして多くの接着基材に対して優れた接着性を示し、かつ耐熱接着性に優れた性能を有していることから自動車、建材、家具、電気部品、装飾品、製本、包装材等の接着剤として、種々の方面への利用が期待できる。

【0024】

【実施例】以下、本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお実施例、比較例において用いられた原料樹脂及び配合物、組成物の調製法、試験法等は、次のとおりである。

【0025】1. 原料樹脂及び配合物

(1) エチレン・酢酸ビニル共重合体

EVA-1;

6

VA含有量28重量%

MFR (125℃、325g荷重) 8.5g/10分
(190℃、2160g荷重におけるMFRの400g/10分に概ね相当)

融点73℃ (>110-5Log [MFR] -1.4
[VA] = 66.2)

【0026】EVA-2;

VA含有量28重量%

MFR (125℃、325g荷重) 8.5g/10分
(190℃、2160g荷重におけるMFRの400g/10分に概ね相当)

融点62℃ (<110-5Log [MFR] -1.4
[VA] = 66.2)

(三井・デュポンポリケミカル社製：エバフレックス210)

ただし、EVA樹脂のVA含有量の測定はJIS K-6730に準拠して、またMFRの測定はJIS K-7210に準拠して測定実施した。また融点は、示差走査熱量計による分析法(DSC法：JIS K-7121に準拠)に基づく最大吸熱ピークを示す温度を融点として測定した。

【0027】(2) スチレン系ブロックポリマー
スチレン・イソブレン共重合体(SIS)：S/I=14/86、MFR (ASTM D1238 条件G) 10g/10分 (シェル化学社製：カリフレックスTR1107)

【0028】(3) 粘着付与樹脂

脂環族系炭化水素樹脂；部分水添系、軟化点100℃
(荒川化学社製：アルコンM100)

【0029】(4) 酸化防止剤

ヒンダードフェノール系酸化防止剤；チバガイギー社製、イルガノックス1010

【0030】2. ホットメルト組成物の調製方法

エチレン・酢酸ビニル共重合体/スチレン系ブロックポリマー/粘着付与樹脂/酸化防止剤を所定比率で配合した混合物500gを1リットルのビーカーに仕込み、これを180℃×1時間溶融攪拌混合を行った。

【0031】3. 試験方法

(1) 溶融粘度の測定方法

得られたホットメルト組成物をブルックフィールド型粘度計にて、温度180℃、回転数6min⁻¹の条件にて溶融粘度を測定した。

【0032】(2) 環球法軟化点の測定方法

ホットメルト組成物をJAI 7-1991に準拠して測定した。

【0033】(3) 低温可塑性の測定方法

ホットメルト組成物をJAI 7-1991に準拠して測定した。

【0034】(4) 耐熱接着性(剪断接着破壊温度)の

50 測定方法

(5)

特開平8-3526

7

0. 2mm厚のホットメルト組成物シートを75g/㎡のクラフト紙に挟み、ヒートシーラーを用いて180℃×1秒×1kg/cm²（実圧）の接着条件にて試料（25mm幅の短冊状）を作成し、JIS K-6844に準拠して荷重1kg、昇温速度24℃/時間の測定条件にて剪断接着破壊温度を測定した。

【0035】（5）対ポリ塩化ビニル接着性の測定方法
0. 2mm厚のホットメルト組成物シートを0. 08mm厚の軟質ポリ塩化ビニル（DOP35部配合）シートに挟み、ヒートシーラーを用いて120℃×1秒×1kg/cm²（実圧）の接着条件にて試料（25mm幅の短冊状）を作成し、23℃雰囲気下においてオートグラフ（引張試験機）にてT型剝離強度を測定した（引張速度300mm/分）。

【0036】（6）対ポリプロピレン接着性の測定方法
0. 2mm厚のホットメルト組成物シートを0. 2mm厚のポリプロピレンシート（表面未処理品）に挟み、ヒートシーラーを用いて180℃×2秒×1kg/cm²（実圧）の接着条件にて試料（25mm幅の短冊状）を作成し、23℃雰囲気下においてオートグラフ（引張試験機）にてT型剝離強度を測定した（引張速度300mm/分）。

【0037】（7）対ポリエチレンテレフタレート接着性の測定方法
0. 2mm厚のホットメルト組成物シートを0. 1mm厚のポリエチレンテレフタレートシート（表面未処理品）に挟み、ヒートシーラーを用いて180℃×2秒×1kg/cm²（実圧）の接着条件にて試料（25mm幅の短冊状）を作成し、23℃雰囲気下においてオートグラフ（引張試験機）にてT型剝離強度を測定した（引張速度300mm/分）。

【0038】（8）対半硬質アルミニウム接着性の測定方法
0. 2mm厚のホットメルト組成物シートを0. 1mm厚の半硬質アルミニウムシートに挟み、ヒートシーラーを用いて120℃×1秒×1kg/cm²（実圧）の接着条件にて試料（25mm幅の短冊状）を作成し、23℃雰囲気下においてオートグラフ（引張試験機）にてT型剝離強度を測定した（引張速度300mm/分）。

8

【0039】【実施例1】エチレン・酢酸ビニル共重合体（EVA）としてEVA-1を用い、表1に示すようにEVA-1/SIS/脂環族系炭化水素樹脂/酸化防止剤=25/25/50/0. 1の比率で配合した混合物500gを、上記2の方法で溶融攪拌混合してホットメルト組成物を調製した。得られたホットメルト組成物を、上記3の方法で溶融粘度、環球法軟化点、低温可塑性、剪断接着破壊温度、各種基材接着性（T型剝離強度）の測定を実施した。結果を表1に示す。

【0040】【実施例2】実施例1において、EVA/SIS=40/10に替えた以外は実施例1と同様にしてホットメルト組成物を調製し、物性、剪断接着破壊温度、及び各種基材接着性の評価を実施した。結果を表1に示す。

【0041】【比較例1】実施例1において、SISを配合せず、ホットメルト組成物の配合比率をEVA-1/SIS/脂環族系炭化水素樹脂/酸化防止剤=50/0/50/0. 1に替えた以外は実施例1と同様にして、ホットメルト組成物を調製し、物性、剪断接着破壊温度、及び各種基材接着性の評価を実施した。結果を表1に示す。

【0042】【比較例2】実施例1において、EVA成分としてEVA-1の代わりにEVA-2を用い、表1に示す組成の配合物を実施例1と同様にしてホットメルト組成物を調製し、各種物性、性能の評価を実施した。結果を表1に示す。

【0043】【比較例3】実施例2において、EVA成分としてEVA-1の代わりにEVA-2を用い、表1に示す組成の配合物を実施例1と同様にしてホットメルト組成物を調製し、各種物性、性能の評価を実施した。結果を表1に示す。

【0044】【比較例4】比較例1において、EVA成分としてEVA-1の代わりにEVA-2を用い、表1に示す組成の配合物を実施例1と同様にしてホットメルト組成物を調製し、各種物性、性能の評価を実施した。結果を表1に示す。

【0045】

【表1】

(5)

特開平8-3526

9

10

【表1】 各種ホットメルト組成物の配合組成及び物性・接着性能の測定結果

		実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
配合比率	EVA-1	25	40	50			
	EVA-2				25	40	50
	SIS	25	10	0	25	10	0
重量%	脂肪族系炭化水素樹脂	50	50	50	50	50	50
	酸化防止剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
物性	熔融粘度 (cps/180℃)	30,000	7,000	4,000	30,000	7,000	4,000
	環球法軟化点 (℃)	101	78	76	101	76	71
	低温可塑性 (℃)	-18	-11	-2	-22	-15	-5
	剪断接着破壊温度 (℃)	61	63	64	55	53	55
	基材接着性 (kg/25mm)						
性	(1) 対軟質ポリ塩化ビニル	4.5	5.7	3.5	5.2	6.0	3.4
	(2) 対ポリプロピレン	9.0	3.0	0.8	9.1	3.0	1.0
	(3) 対ポリエチレンテレフタレート	6.6	5.0	2.5	7.1	6.0	3.0
	(4) 対半硬質アルミニウム	10.0	7.7	2.0	9.2	8.1	3.1

EVA: エチレン・酢酸ビニル共重合体

SIS: スチレン・イソプレンブロック共重合体